

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07242243 **Image available**

THIN-FILM TRANSISTOR AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

PUB. NO.: 2002-110694 [JP 2002110694 A]
PUBLISHED: April 12, 2002 (20020412)
INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI
 CHO KOYU
 KUSUMOTO NAOTO
 TAKEMURA YASUHIKO
APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD
APPL. NO.: 2001-230625 [JP 2001230625]
 Division of 03-080799 [JP 9180799]
FILED: March 18, 1991 (19910318)
INTL CLASS: H01L-021/336; H01L-021/20; H01L-029/786

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high mobility thin-film transistor, with good reproducibility.

SOLUTION: A method for manufacturing a thin-film transistor is provided, where a semiconductor thin film is used in a channel formation region. The semiconductor thin film is acquired by irradiating for melting, an amorphous semiconductor thin film in which any concentration of carbon, nitrogen and oxygen is $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ or lower with an ultraviolet laser beam, which is then re-crystallized, so that the Raman shift peak value is 515 cm^{-1} or higher for the wave number. By selecting a crystallizing method such as this, a thin-film transistor of high mobility is provided with satisfactory reproducibility.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

5/5/2

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04307639 **Image available**

SEMICONDUCTOR MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: 05-299339 [JP 5299339 A]
PUBLISHED: November 12, 1993 (19931112)

INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI
CHIYOU KOUYUU
KUSUMOTO NAOTO
TAKEMURA YASUHIKO
APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company
or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 03-080799 [JP 9180799]
FILED: March 18, 1991 (19910318)
INTL CLASS: [5] H01L-021/20; H01L-021/268; H01L-021/336; H01L-029/784
JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS — Solid State Components)
JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS —
Glass Conductors)
JOURNAL: Section: E, Section No. 1508, Vol. 18, No. 91, Pg. 119,
February 15, 1994 (19940215)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain thin film type semiconductor material of high nobility, by a method wherein a noncrystal silicon film in which concentrations of carbon, nitrogen, and oxygen are all specified is irradiated with a laser beam, fused, and recrystallized.

CONSTITUTION: An amorphous silicon film of quartz 601 of a substrate where an amorphous silicon coating film is formed is etched in a rectangle, thereby obtaining an amorphous silicon film 602. By secondary ion mass spectrometry, it is confirmed that each of the concentrations of oxygen, nitrogen and carbon in the coating film is lower than or equal to 10^{19}cm^{-3} . Next the film is arranged in a vacuum vessel, and irradiated with an excimer laser beam, thereby laser-annealing the film. Thereon a gate insulating film 603 is formed. After that, a gate electrode 604, a source region 606, and a drain region 607 are formed. An impurity region which has been made amorphous by ion implantation is recrystallized by laser annealing. Thereby a film type semiconductor of large mobility can be obtained.

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

F I

H01L 21/20

9171-4M

21/268

Z 8617-4M

21/336

29/784

9056-4M

H01L 29/78

311

Y

審査請求 未請求 請求項の数7 (全11頁)

(21) 出願番号

特願平3-80799

(22) 出願日

平成3年(1991)3月18日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 張 宏勇

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 楠本 直人

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

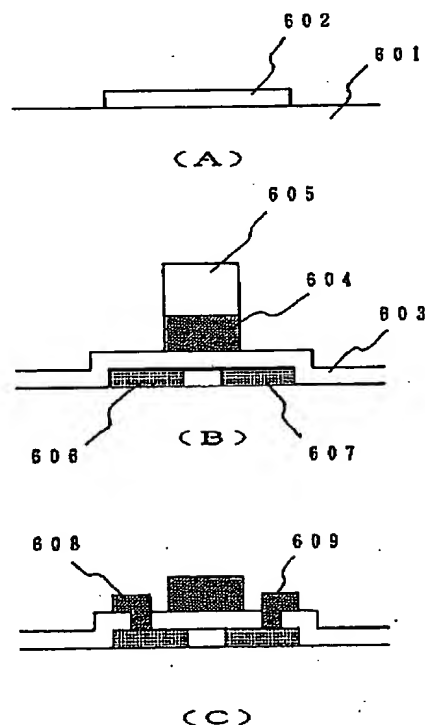
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体材料およびその作製方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、信頼性、電気的特性に優れた半導体材料、特に膜状に形成される半導体材料を提供することを目的とする。

【構成】 レーザーアニールによってアモルファス半導体を改質して作製された、酸素、窒素、炭素の濃度が、いずれも $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下、望ましくは $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下である半導体材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である非結晶性の珪素膜をレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して熔融する過程と、再結晶化する過程とを経たことによって得られたことを特徴とする半導体材料。

【請求項2】請求項1において、レーザー光はパルス発振エキシマーレーザー光であることを特徴とする半導体材料。

【請求項3】請求項1において、前記半導体材料はレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射されたのち、水素を含む雰囲気中で熱処理されたことを特徴とする半導体材料。

【請求項4】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、前記珪素被膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して熔融せしめた後に再結晶化せしめる工程とを有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項5】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、該珪素被膜上に酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素の保護被膜を形成する工程と、前記保護被膜を通してレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して熔融せしめた後に再結晶化せしめる工程とを有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項6】請求項5において、保護被膜の化学式は、 $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ ($0 \leq x \leq 4/3$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$, $0 < 3x + 2y + 4z \leq 4$) であり、かつ、保護被膜は後の工程で使用されるレーザー光もしくはそれと同等な強光を透過することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項7】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、前記珪素被膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して熔融せしめた後、再結晶化せしめる工程と、その後、水素を含む雰囲気中において、 $200 \sim 600$ 度Cで熱処理をおこなう工程とを有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、珪素を主成分とする半導体材料に関する。特に本発明は、薄膜状の珪素半導体材料の特性向上を目的とし、本発明による半導体材料を利用することによって特性の改善された薄膜半導体装置（薄膜トランジスター等）を作製することが可能となる。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜電界効果トランジスター等の薄膜半導体装置を作製するにあたっては、非結晶質の半導体材料（いわゆるアモルファス半導体）あるいは多結晶質の半導体材料を利用していた。以下、アモルファスという言葉は、純粹に原子レベルでの無秩序だけを意味するのではなく、数nm程度の近距離秩序が存在しているような物質をも含めて使用される。具体的には電子移動度にして $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下の珪素材料もしくはその物質のキャリア移動度が、その半導体物質の本質的なキャリア移動度の1%以下の材料を意味している。したがって、通常、マイクロクリスタルあるいはセミアモルファスと称される 10 nm 程度の微細な結晶の集合体である物質をもアモルファスと称することとする。

【0003】さて、アモルファス半導体（アモルファスシリコンやアモルファスゲルマニウム等）を利用する場合には、その作製は 400 度C以下の比較的低温でおこなえるため、高温プロセスが採用できない液晶ディスプレイ等において有望な方法として注目されている。

【0004】しかしながら、純粋なアモルファス半導体はそのキャリア移動度（電子移動度やホール移動度）が著しく小さいため、これをそのまま、例えば薄膜トランジスター（TFT）のチャネル形成領域として用いることは稀で、通常はこれらアモルファス半導体材料にレーザー光やキセノンランプ光等の強光を照射して、熔融再結晶させ、結晶質の半導体材料に変成せしめて、そのキャリア移動度を向上させて用いていた。（以下の文章ではの方法を「レーザーアニール」と呼ぶことにするが、必ずしもレーザーを用いなければならないわけではない。レーザー光照射と同様な呼応かをもたらす、強力なフラッシュランプ光を照射する場合も含まれるものとする。）

【0005】しかしながら、レーザーアニール法によって従来得られていた半導体材料のキャリア移動度は単結晶半導体材料で得られるものより、一般には小さかった。例えば、珪素被膜の場合には、報告されているもので最も大きな電子移動度は $200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であり、これは単結晶珪素の電子移動度、 $1350 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の7分の1でしかない。また、レーザーアニール法によって得られる半導体材料の特性（主として移動度）は再現性に乏しく、かつ、同じ被膜内における移動度のばらつきが大きく、多数の素子を同一平面内に形成する場合には、得られる半導体素子の特性のばらつきが大きいため製品の歩留りが著しく低下した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のレーザーアニール法では、移動度が単結晶半導体材料に比べて極めて小さく、かつ、その再現性が悪いため、実用に供することができなかった薄膜状の半導体材料の特性を改善することを目的とする。すなわち、移動度の高い薄

膜状半導体材料を提供するとともに、再現性よく高い移動度を得る半導体材料の作製方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】さて、ラマン分光法は、物質の結晶性を評価する上で有効な方法であり、レーザーアニール法によって作製された半導体被膜の結晶性を定量化する目的でも使用される。本発明人らは、レーザーアニール法の研究において、得られる半導体被膜のラマン・ピークの中心値、ラマン・ピークの幅、およびラマン・ピークの高さ等に注目することによって、これら

の数値が得られる半導体薄膜の特性と極めて密接な関係を有することを見出した。

【0008】例えば、単結晶珪素では、 521 cm^{-1} にラマン・ピークが存在するが、レーザーアニール処理された珪素被膜のラマン・ピークは、それよりも短波数（長波長）側に移動する傾向が観察された。そして、このときのラマン・ピークの中心値と得られた半導体薄膜のキャリア移動度には強い相関関係があることが発見された。

【0009】図1はこの関係を示す1例であるが、アモルファスシリコン被膜をレーザーアニール処理して得られた被膜のラマン・ピークの中心値（横軸）と被膜の電子移動度（縦軸）の関係を示す。電子移動度は、珪素被膜によってTFETを作製し、そのCV（容量-電圧）特性を測定することによって得られた値を示してある。図から明らかなように、ラマン・ピークの中心値が 515 cm^{-1} を境として、電子移動度の挙動に大きな違いが見られる。すなわち、 515 cm^{-1} 以下では電子移動度のラマン・ピーク依存性は小さいが、 515 cm^{-1} 以上ではピークの中心値の増加に伴って、急速に電子移動度が

増加する。

【0010】この現象は明らかに、2つの相が存在することを示している。本発明者らの研究によると、 515 cm^{-1} 以下では、レーザーアニールによっても、被膜が溶融することなく、固相のまま原子の秩序化が進行したものであり、 515 cm^{-1} 以上では、レーザーアニールによって被膜が溶融し、液相状態を経て固化したものであると推定されている。

【0011】ラマン・ピークの中心値は、単結晶珪素のラマン・ピーク値 521 cm^{-1} を越えることはなく、得られた電子移動度の最大値は約 $200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。ついで本発明人らは、移動度を向上せしめるべき研究の途上において、被膜中に含有される酸素、窒素、炭素の量が移動度に大きな影響を及ぼしていることを見出した。図1に示されているものでは、膜中に存在する窒素原子および酸素原子の数は無視できる程度の微量なものであったが、酸素原子の数は膜の中央部において、 $2\times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ 程度であった。そこで、膜中に含まれる酸素原子の数を減少させることによって、ラマン・ピークの中心値と電子移動度の関係がどのように変化

するかを調べた。

【0012】以下、本明細書ではこれらの酸素、窒素、炭素等の異種元素の濃度とは、被膜の中心部分の濃度というものとする。なぜならば、被膜の基板に近い部分、あるいは被膜の表面の近傍は、これら異種元素の濃度が極めて高いのであるが、これらの領域に存在する異種元素は、本発明で問題とするキャリア移動度には大した影響を与えないものと考えたからである。被膜中で最もコレラ異種元素の濃度の小さな部分は、通常の被膜では膜の中央部分であり、また、膜の中央部分は電界効果型トランジスター等の半導体装置において重要な役割を果たすものと考えられるからである。以上のような理由から、本明細書で、単に異種元素の濃度という場合には、被膜の中央部の濃度を指すものとする。

【0013】これを図2に示す。図2より明らかなように、膜中の酸素濃度を減らすことによって、著しく電子移動度を向上させることができた。この傾向は膜中に酸素や窒素が含まれる場合においても同様であった。その理由としては、本発明人らは、膜中の酸素原子が多い場合には、レーザーアニールによって被膜が溶融・再結晶化する際に、酸素原子の少ない部分が結晶核となって結晶成長するのであるが、膜中に含まれる酸素原子はその結晶の成長とともに周辺へ追いやられ、粒界に析出して、よって、被膜全体を通して見た場合、粒界に生じるバリアのために移動度が小さくなるという説と、レーザーアニールによって酸素原子あるいは酸素原子の濃度の大きな領域（一般に融点が純粋な珪素より大きいと考えられる）が結晶核となって結晶成長するのであるが、酸素原子の数が多き場合には結晶核の発生が多く、よって1つあたりの結晶の大きさが小さくなって、移動度が小さく、また、結晶性が損なわれるという説を提案している。

【0014】いずれにしても、被膜中の酸素濃度を小さくすることによって、レーザーアニールによって極めて大きな電子移動度を得ることができた。例えば、酸素濃度を $1\times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ とすることによって、 $1000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という大きな電子移動度が得られた。酸素濃度以外にも、窒素の濃度や炭素の濃度を小さくすることによっても同様な効果を得ることができた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が得られた。

【0015】さらに、酸素濃度が大きい場合でも小さい場合でも、ラマン・ピークの位置と電子移動度の曲線は図1の場合と同様に折れ曲がった様子を示した。本発明人らは、図2の点線より右側の領域は、レーザーアニールによって、被膜が一度溶融した後に再結晶したものと推定し、この領域を溶融-再結晶領域と名付けた。この溶融-再結晶領域において大きな移動度が得られた。

【0016】本発明人らは、さらに、同様な傾向がラマン・ピークの半値幅（FWHM）においても見られることを発見した。この様子を図3に示す。図3の横軸は、

レーザーアニールした被膜のラマン・ピークの半値幅を単結晶珪素の半値幅でわったものであり、ここでは半値幅比 (FWHM RATIO) とよぶ。FWHM RATIO が小さく、1に近いものほど単結晶珪素に近い構造を有していると考えられる。そして、図から明らかにように、酸素濃度が同じ場合には、FWHM RATIO が1に近いものほど電子移動度が大きいことがわかった。また、先のラマン・ピークの中心値の場合と同様に膜中の酸素濃度が小さいものほど電子移動度が大きく、同様な傾向は酸素の濃度以外にも、窒素や炭素の濃度に関しても見られた。すなわち、これらの濃度の小さいものほど大きな電子移動度が得られた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が見られた。この場合にも図2の場合と同様に図3の点線より左側は熔融-再結晶領域であると考えている。

【0017】さらに、本発明人らは、ラマン・ピークのうち、膜中のアモルファス成分に起因するピークの強度に関しても、電子移動度と密接な相関が有ることが明らかになった。図4は、レーザーアニールした被膜のアモルファス成分に起因するラマン・ピーク (480 cm⁻¹ 付近のピーク) の強度 I_a を単結晶珪素のラマン・ピーク I_c (521 cm⁻¹ 付近のピーク) で割ったものであり、以下、INTENSITY RATIO と呼ぶ。INTENSITY RATIO に関しては、膜中の酸素濃度が同じであれば、INTENSITY RATIO が小さい、すなわち、膜中のアモルファス成分が少ないほど電子移動度が大きく、さらに膜中に含まれる酸素の量が少ないほど電子移動度が大きくなった。同様な傾向は酸素の濃度以外にも、窒素や炭素の濃度に関しても見られた。すなわち、これらの濃度の小さいものほど大きな電子移動度が得られた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が見られた。この場合にも図2、図3の場合と同様に図4の点線より左側は熔融-再結晶領域であると考えている。

【0018】さらに、経験的にラマン・ピークの強度が大きな場合には大きなキャリア移動度が得られ、また、酸素、窒素、炭素の濃度の小さな被膜のラマン・ピークの強度は大きかった。

【0019】さて、以上のように、キャリア移動度を向上させるためには、膜中の酸素、窒素、炭素の量を減らせれば良いことが明らかになった。特に、本発明人らはこれらの元素の量がいずれも、5×10¹⁶ cm⁻³ 以下、望ましくは1×10¹⁶ cm⁻³ 以下とすることによって、例えば、珪素膜で電子移動度として1000 cm²/V・s もの値が得られることを見出した。本発明人らは、さらにこれらの元素の濃度を減らすことによって、より単結晶半導体のキャリア移動度に近い値が得られるとともに、その再現性を高めることができることを見出した。また、同様な方法によって、ホール移動度として、300~500 cm²/V・s の値を安定に得ることができ

た。

【0020】しかしながら、例えば、これらの元素の濃度を1×10¹⁶ cm⁻³ 以下にすることは、極めて真空度の高い環境において、きわめてこれらの元素の濃度が小さい (1×10¹⁶ cm⁻³ 以下) の被膜にレーザーアニールをおこなっても、容易には達成できない。これは、雰囲気中に微量含まれる酸素ガス、窒素ガス、水分、二酸化炭素等がレーザーアニールの際に膜中に取り込まれるため、あるいは、膜の表面に吸着されていたこれらのガスがレーザーアニールの際に膜中に取り込まれたからであると推測される。

【0021】そして、これらの困難を避けるためには特別な作製方法が必要である。1つの方法は、酸素、窒素、炭素の濃度が極めて小さい、例えば、10¹⁶ cm⁻³ 以下のアモルファス半導体膜の表面を覆って、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等の保護膜を形成し、その後、真空雰囲気中 (10⁻⁴ torr 以下) でレーザーアニールをおこなうことによって、極めて酸素、窒素、炭素の濃度の小さく、高い移動度の半導体被膜を形成することができる。例えば、炭素、窒素、酸素の濃度がいずれも1×10¹⁶ cm⁻³ 以下で、電子移動度が1000 cm²/V・s の珪素被膜が得られた。

【0022】アモルファス半導体膜の表面を覆って、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等の保護膜を形成する際には、1つの真空装置を有するチャンバーで、例えばCVD法やスパッタ法によってアモルファス半導体被膜を形成した後に、同じチャンバー内で雰囲気を変えずに、あるいは一度、極めて高真空の状態にした後、成膜に適した雰囲気にするることによって、連続的に成膜する方法が適している。しかしながら、より製品の歩留り、再現性、信頼性を向上させるためには、それぞれの被膜の形成に専用のチャンバーを用意し、製品は極めて高真空に保たれた状態のまま、各チャンバーを移動する方式を採用することが望ましい。これらの成膜の方法の選択は設備投資の規模によってなされる。いずれの方法を採用するにしても、重要なことは下地のアモルファス半導体膜に含まれる酸素、窒素、炭素は十分に少ないこと、およびアモルファス半導体とその上の保護膜の界面にはガスが吸着されていないこと、である。例えば、極めて純粋なアモルファス半導体膜を形成しても、一度、その膜を大気にさらしたのち、その上に窒化珪素被膜を形成した場合には、その被膜をレーザーアニールして得られる被膜のキャリア移動度は、一般に小さなものであり、また、移動度の大きなものが得られる確率は極めて小さい。これは、アモルファス半導体膜の表面にガスが吸着され、これが後のレーザーアニールの際に被膜中に拡散するためであると考えられる。

【0023】また、このときの保護膜の材料としてはレーザー光を透過する条件を満たせば、酸化珪素、窒化珪素や炭化珪素であってもよく、また、これらの混在し

た、化学式 $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ ($0 \leq x \leq 4/3$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq 3x + 2y + 4z \leq 4$) で表される材料を含む材料であってもかまわない。また、その厚さは50~1000nmが適していた。

【0024】さて、本発明はアモルファス半導体被膜中の酸素、窒素、炭素の濃度を低減することおよびレーザーアニールの際に存在する酸素、窒素、炭素の濃度を低減することにより、高いキャリア移動度を有する半導体被膜を得ることを明らかにしたのであるが、このとき得られる電子移動度もしくはホール移動度は、測定のために形成された電界効果トランジスターのチャネル形成領域の平均値であり、チャネル形成領域の微細な各部分における移動度は求めることはできない。しかしながら、本発明の図1~図4およびそれらに関連する記述から明らかのように、キャリア移動度はラマン・ピークの位置、ラマン・ピークの半値幅、ラマン・ピーク中のアモルファス成分の強度およびラマン・ピークの強度等のパラメータから、一義的に決定できることが明らかになった。したがって、直接には移動度が測定できない微小な領域の移動度も、ラマン分光によるこれらの情報から、おおよその移動度を推定することができる。

【0025】図5は、電子移動度が $22 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、 $201 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ および $980 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と測定されたレーザーアニールによって形成されたチャネル形成領域を有する電界効果トランジスターの、チャネル形成領域の各部におけるラマン・ピークの半値幅

(FWHM)を示したものである。図において、横軸はチャネル形成領域の位置を表す。Lはチャネル形成領域の長さであって、 $100 \mu\text{m}$ である。Xはチャネル形成領域の座標を表し、 $X/L=0$ とは、チャネル形成領域のソース領域との界面、 $X/L=1$ とは、チャネル形成領域のドレイン領域との界面、 $X/L=0.5$ とは、チャネル形成領域の中央を表している。図から明らかのように電子移動度が $22 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のものはFWHMが大きく、しかもその変動は大きくない。FWHMが小さいほど被膜の結晶性が単結晶のものに近く、それゆえ電子移動度が大きいことは図3およびそれに関連する説明で述べたとおりであり、このデータ事態はそれと矛盾するものではない。しかしながら、FWHMの場所による変動(場所依存性)が小さいということは、被膜の結晶性が場所によらずほぼ同じものであることを物語っている。なお、この被膜の酸素濃度は約 $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ で、レーザーアニールによっては熔融しなかったものと推定されている。

【0026】一方、電子移動度が $201 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のものは、酸素濃度が同じく $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であった。図から明らかのように、全般的にFWHMは低下しているが、FWHMの場所依存性が大きかった。そして、場所によっては、電子移動度が $980 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のものと同等あるいはそれより小さなFWHMの値を

示した。FWHMが小さいということはその部分の電子移動度が大きいということを示唆するが、このことは、同一被膜中に単結晶珪素と同等な結晶性を有する部分が局在してあることを意味している。しかしながら、デバイスとして量産する場合には、いかに移動度が大きいといってもこのように場所によって特性が大きく異なる材料を用いることは望ましくない。

【0027】電子移動度が $980 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のものは、酸素濃度は他の2つに比べて、著しく小さく約 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であった。図から明らかなように、全般的にFWHMは小さく、さらにFWHMの場所依存性も小さい。このことは全体的に電子移動度が大きく、単結晶珪素と同等な結晶性を有する材料からなっていることを示唆し、デバイス等に量産するのに極めて適している。

【0028】高いキャリア移動度を得るためには、上記のように、膜中の異種元素の濃度を低減せしめるとともに、レーザーアニールの条件を最適化しなければならない。このレーザーアニールの条件は、レーザーの発振条件(連続発振かパルス発振か、繰り返し周波数、強度、波長、被膜等)によって異なり、一概には言えない。レーザーとしては、各種エキシマーレーザーの如き紫外線レーザー、YAGレーザーの如き、可視、赤外線レーザーが使用でき、レーザーアニールする膜の厚さによって選択することが必要である。すなわち、一般に珪素あるいはゲルマニウム材料においては、紫外線に対する吸収長が短いため、レーザー光は深部まで到達せず、レーザーアニールは表面の比較的浅い領域でのみ起こる。これに対し、可視光、赤外線に対しては吸収長が長く、光が比較的内部にまで侵入し、よってレーザーアニールは深部でも起こる。したがって、膜厚とレーザーの種類を選択することによって、膜の表面近傍のみをレーザーアニールすることが可能である。いずれにしても、熔融-再結晶という過程を経るように、レーザーの波長、強度等を選択することによって高いキャリア移動度が得られた。熔融という条件を満たすためには、長い時間では、レーザーが照射されている部分の温度が、その半導体の融点以上、すなわち、珪素の場合には大気圧下で 1400°C 以上、ゲルマニウムの場合には大気圧下で 1000°C 以上が必要である。しかしながら、例えば、エキシマーレーザーで実現されているような10ナノ秒という極めて短い時間においては、瞬間的に 2000°C を越えるような温度が分光学的には観測されても、被膜の熔融は観測されないということも起こることがあり、この温度の定義は実際にはあまり意味を持たない。

【0029】付加的な事項であるが、半導体被膜をレーザーアニールした後に、水素雰囲気中で $200 \sim 600^\circ\text{C}$ で10分~6時間のアニール処理を施すことは高いキャリア移動度を再現性よく得るために有効であった。これは、レーザーアニールによって再結晶化が起こると同時に、半導体原子間結合において不対結合手(タンダ

リング・ボンド)が生じ、これがキャリアに対する障壁として機能するためであると考えられる。半導体中に酸素、窒素、炭素等が多く含まれる場合にはこれらが、ダングリング・ボンドを埋めると考えられるのであるが、本発明のように酸素、窒素、炭素等の濃度が著しく小さい場合には、ダングリング・ボンドを埋めることができず、よって、レーザーアニール後に水素雰囲気中でアニールすることが必要となると考えられる。

【0030】

【実施例】【実施例1】プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。作製方法を図6に示す。まず、通常のRFスパッタ法によって、厚さ約100nmのアモルファスシリコン被膜を形成した。基板は石英601、基板温度150度C、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は0.5パスカル(pa)であった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.99%以上であった。投入電力は200Wで、RF周波数は13.56MHzであった。その後、このアモルファスシリコン膜を100μm×500μmの長方形にエッチングし、アモルファスシリコン膜602を得た。

【0031】この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも 10^{19} cm⁻³以下であることを、2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認した。

【0032】について、この膜を 10^{-6} torrの圧力の真空容器中に置き、真空容器に設けられた石英窓を通してエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー200mJ、照射パルス数50ショット)を照射して、レーザーアニールをおこなった。

【0033】さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約100nmのゲイト絶縁膜603を形成した。このときの基板温度は150度C、RF(13.56MHz)投入電力は400Wであった。雰囲気は実質的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は99.9%以上であった。圧力は0.5paであった。

【0034】その後、アルミニウム膜(厚さ200nm)を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲイト電極604を形成した。ゲイト電極の幅は100μmであった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトリソレジスト605はゲイト電極の上に残されていた。

【0035】について、イオン打ち込み法によって、ゲイト電極の部分以外にホウ素イオンを 10^{14} cm⁻³注入した。ゲイト電極の下には、その上のゲイト電極とフォトリソレジストがマスクとなってホウ素イオンは注入されない。この工程によって、珪素被膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域606とドレイン領域607が形成された。このようすを図6(B)に示す。

【0036】さらに、基板全体を真空容器中に置き、 10^{-6} torrの圧力でエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット)を照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、イオン打ち込みされてアモルファス化した不純物領域が再結晶化された。

【0037】について、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん 10^{-6} torrまでターボ分子ポンプによって排気し、この状態を30分保ったのち、99.99%以上の純度の水素ガスを100torrまでチャンバー内に導入し、基板を300度Cで60分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていてた。

【0038】最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜(厚さ100nm)に穴を開け、アルミニウム電極608、609をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスタが形成された。

【0039】この電界効果型トランジスタのCV特性を測定した結果、チャネル形成領域の電子移動度は $980\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。さらに、しきい値電圧(スレッシュホールド電圧)は4.9Vであった。また、この電界効果型トランジスタのチャネル形成領域中の酸素、窒素、炭素の濃度をSIMSによって測定した結果、いずれも $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以下であった。

【0040】【実施例2】プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。まず、通常のRFスパッタ法によって、 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ の濃度のリンを含む厚さ約100nmのアモルファスシリコン被膜を形成した。この膜厚では、後のレーザーアニールに使用されるKrFレーザー光(248nm)によって、膜全体がアニールされる。基板は石英、基板温度150度C、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は0.5パスカル(pa)であった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.99%以上であった。投入電力は200Wで、RF周波数は13.56MHzであった。その後、このアモルファスシリコン膜を100μm×500μmの長方形にエッチングした。

【0041】この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも 10^{19}cm^{-3} 以下であることを、2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認した。

【0042】さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約100nmのゲイト絶縁膜を形成した。このときの基板温度は150度C、RF(13.56MHz)投入電力は400Wであった。雰囲気は実質

的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は99.9%以上であった。圧力は0.5Paであった。

【0043】その後、アルミニウム膜(厚さ200nm)を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲート電極を形成した。ゲート電極の幅は100 μ mであった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトレジストはゲート電極の上に残されていた。

【0044】ついで、イオン打ち込み法によって、ゲート電極の部分以外にホウ素イオンを 10^{14} cm $^{-2}$ 注入した。ゲート電極の下には、その上のゲート電極とフォトレジストがマスクとなってホウ素イオンは注入されない。この工程によって、珪素被膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域とドレイン領域が形成された。

【0045】さらに、基板全体を真空容器に置き、 10^{-6} torrの圧力でエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット)を、基板の裏面から照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、アモルファス・シリコン膜が結晶化された。この方法は実施例1の場合と異なり、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の結晶化が同時におこなわれる。そのため、実施例1の方法では、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の界面に多くの欠陥が生じたのに対し、欠陥が少なく、結晶性が連続的な界面が得られた。

【0046】ついで、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん 10^{-6} torrまでターボ分子ポンプによって排気し、さらに100度Cに加熱した。この状態を30分保ったのち、99.99%以上の純度の水素ガスを100torrまでチャンバー内に導入し、基板を300度Cで60分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていた。

【0047】最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜(厚さ100nm)に穴を開け、アルミニウム電極をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスタが形成された。

【0048】この電界効果型トランジスタのCV特性を測定した結果、チャネル形成領域の電子移動度は990cm 2 /V \cdot sであった。さらに、しきい値電圧(スレッシュホールド電圧)は3.9Vであった。しきい値電圧が実施例1に比べて改善された(低下した)のは、裏面からレーザーアニールをおこなうことにより、不純物領域もチャネル形成領域も同時に均一に結晶化したため

であると考えられる。また、ゲート電圧をON/OFFしたときのドレイン電流の比率は 5×10^5 であった。

【0049】この電界効果型トランジスタのチャネル形成領域中の酸素、窒素、炭素の濃度をSIMSによって測定した結果、いずれも 1×10^{14} cm $^{-3}$ 以下であった。また、チャネル形成領域をラマン分光法によって測定したところ、ラマン・ピークの中心値は520cm $^{-1}$ 、ラマン・ピークの半値幅は4.5cm $^{-1}$ であり、一度溶融したのち再結晶化した珪素の存在が確認された。

【0050】〔実施例3〕プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。まず、2つのチャンバーを有する成膜装置を用いて、厚さ約100nmのアモルファスシリコン被膜とその上の厚さ10nmの窒化珪素被膜とを厚さ10nmの窒化珪素被膜でコーティングされた石英基板上に連続的に形成した。アモルファスシリコン膜は通常のスパッタ法によって、また、窒化珪素膜はグロー放電プラズマCVD法によって作製した。

【0051】まず、第1の予備室に基板をセットし、予備室を200度Cに加熱するとともに、真空排気し、予備室の圧力が 10^{-6} torr以下の状態で1時間保持した。ついで、成膜時以外は常に 10^{-6} torr以下に保持され、外気が入らないように管理された第1のチャンバーを 10^{-6} torrまで排気し、予備室から基板を移動させて第1のチャンバーに基板をセットし、基板およびターゲットを200度Cに保持したまま、真空排気し、チャンバーの圧力が 10^{-6} torr以下の状態で1時間保持した。そして、チャンバー内にアルゴンガスを導入し、RFプラズマを発生させて、スパッタ成膜をおこなった。スパッタのターゲットは99.9999%以上の純度の珪素ターゲットを使用し、かつ、1ppmのリンを含んでいる。成膜時の基板温度は150度C、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は 5×10^{-2} torrであった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.9999%以上であった。投入電力は200Wで、RF周波数は13.56MHzであった。

【0052】成膜終了後、RF放電を停止し、第1のチャンバーを 10^{-6} torrまで排気した。ついで、常に 10^{-6} torr以下に保持され、第1のチャンバーと第2のチャンバーの間に設けられている第2の予備室を 10^{-6} torrまで真空排気し、第1のチャンバーから第2の予備室に基板を移送した。さらに、成膜時以外は常に 10^{-6} torr以下に保持され、外気が入らないように管理された第2のチャンバーを 10^{-6} torrまで排気し、第2の予備室から基板を移動させて第2のチャンバーに基板をセットし、基板およびターゲットを200度Cに保持したまま、真空排気し、チャンバーの圧力が 10^{-6} torr以下の状態で1時間保持した。

【0053】そして、第2のチャンバーに水素で希釈さ

13

れた純度99.9999%以上のアンモニアガスおよびジシランガス(Si_2H_6)を3:2の割合で導入し、全体の圧力を 10^{-1} torrとした。そして、チャンバーにRF電流を導入し、プラズマを発生させ窒化珪素の成膜をおこなった。投入電力(13.56MHz)は200Wであった。

【0054】成膜終了後、RF放電を停止し、第2のチャンバーを 10^{-1} torrまで排気した。ついで、第2のチャンバーの片側に設けられ、石英の窓を有する第3の予備室を 10^{-1} torrまで真空排気し、第2のチャンバーから第3の予備室に基板を移送した。そして、第3の予備室の窓を通してエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット)を照射し、レーザーアニールをおこなった。こうして、アモルファスシリコン膜の結晶化をおこなった。

【0055】このように、成膜状態から実質的に真空状態を破ることなく、連続的にレーザーアニールをおこなう方法は、この実施例に示されているように、アモルファス半導体膜上に保護膜が形成されている場合であっても、また、実施例1および2のように保護膜が形成されていない場合であっても、歩留りの向上の点で極めて効果があった。その理由としては、被膜上に、ホコリ等が付着したり、水分やガスの吸着が起こったり、傷が付いたりすることが避けられるということいあると考えられる。

【0056】また、このように成膜とレーザーアニールを連続的におこなう場合には、本実施例のように成膜室と予備室とを設け、予備室に窓を設けて、レーザーアニールをおこなう方法と、成膜室に窓を設け、成膜室で成膜終了後にレーザーアニールをおこなう方法とが考えられるが、後者は成膜によって窓が曇ってしまうために常に窓に付着する被膜をエッチングしなければならないのに対し、前者ではその必要がない。したがって、量産性とメンテナンス性を考慮すれば、前者の方法が優れているといえる。

【0057】さて、第3の予備室においてレーザーアニールを終了したのち、第3の予備室に乾燥窒素ガスを導入し、大気圧とし、基板を取り出した。そして、窒化珪素膜を公知のドライエッチング法によって除去したのち、珪素膜を $100\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ の長方形にエッチングした。

【0058】この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも 10^{16}cm^{-3} 以下であることは、同じ工程で作製された別の被膜を2次イオン質量分析法(SIMS)によって分析することによって確認した。

【0059】さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約100nmのゲイト絶縁膜を形成した。このときの基板温度は150度C、RF(13.56MHz)投入電力は400Wであった。スパッタのタ

14

ーゲットは99.9999%以上の純度の酸化珪素であった。雰囲気は実質的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は99.999%以上であった。圧力は 5×10^{-1} torrであった。

【0060】その後、アルミニウム膜(厚さ200nm)を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲイト電極を形成した。ゲイト電極の幅は $100\mu\text{m}$ であった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトリジストはゲイト電極の上に残されていた。

【0061】ついで、イオン打ち込み法によって、ゲイト電極の部分以外にホウソイオンを 10^{16}cm^{-2} 注入した。ゲイト電極の下には、その上のゲイト電極とフォトリジストがマスクとなってホウソイオンは注入されない。この工程によって、珪素被膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域とドレイン領域が形成された。

【0062】さらに、基板全体を真空容器に置き、 10^{-1} torrの圧力でエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー50mJ、照射パルス数50ショット)を、基板の裏面から照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、イオン打ち込み工程によってアモルファス化した不純物領域のアモルファス・シリコン膜が結晶化された。

【0063】この方法は2段階のレーザーアニールをおこなうという点では実施例1と同じであるが、2回目のレーザーアニールを基板の裏面からおこなうということによって、不純物領域とチャネル形成領域の連続的な接続を目的とする。特に、1回目のレーザーアニールが熔融一再結晶工程によって、高いキャリア移動度を有する被膜を得ることを目的とする一方、2回目のレーザーアニールはレーザーの出力を抑えて、熔融させないで結晶の微視的な秩序化を促進させ、不純物領域の抵抗を低下させることを目的とする。そして、レーザーの出力が抑制されることによって、1回目のレーザーアニールによって形成された移動度の大きな結晶性領域(主としてチャネル形成領域)はほとんど変化を受けない。なおかつ、実施例2で見られたように、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の界面において、欠陥が減らし、結晶性が連続的な界面を得ることができる。

【0064】また、実施例2の方法と異なり、わざわざチャネル形成領域作製のために1回目のレーザーアニールをおこなう理由は、紫外線レーザーによって、レーザーアニールをおこなうと、レーザー照射面のアニールは起こるが、深い部分ではおこらない、あるいは移動度の高い状態が得られない可能性が大きく、製品の歩留りを下げることがあるからである。裏面からのレーザー光の照射によって、ゲイト電極に密接する領域の移動度が高くないことは、電界効果型トランジスターにとって致命的であるため、膜表面からの照射が望まれるので

ある。そこで、製品の歩留りを向上せしめるために、本実施例では最初にアモルファスシリコン膜の表面からレーザーを照射し、後に基板の裏面からもレーザーを照射して、チャンネル形成領域と不純物領域の連続的な接合を得るという方法を採用した。

【0065】 ついで、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん 10^{-6} torr までターボ分子ポンプによって排気し、さらに 100°C に加熱した。この状態を 30 分保ったのち、99.99% 以上の純度の水素ガスを 100 torr までチャンバー内に導入し、基板を 300°C で 60 分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていった。

【0066】 最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜（厚さ 100nm ）に穴を開け、アルミニウム電極をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスターが形成された。

【0067】 この電界効果型トランジスターを 100 個作製して、それらの CV 特性を測定した結果、チャンネル形成領域の電子移動度は平均で $995\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。さらに、しきい値電圧（スレッシュホールド電圧）の平均は 4.2V であった。ドレイン電流の比率の平均は 8×10^5 であった。電子移動度の基準値を $800\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、スレッシュホールド電圧の基準値を 5.0V 、ドレイン電流比の基準値を 1×10^6 とし、 100 個の電界効果型トランジスターの合格・不合格を調べたところ、 91 個が合格した。

【0068】 また、これらの電界効果型トランジスターのチャンネル形成領域中の酸素、窒素、炭素の濃度を SIMS によって測定した結果、合格した電界効果型トランジスターでは、いずれも $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以下であった。

【0069】

【発明の効果】 本発明によって、再現性よく、移動度の大きな膜状半導体得られることが明らかになった。本発明では、主として石英等の絶縁性基板状に形成した半導体被膜のレーザーアニールについて説明したが、基板の材料としては、モノリシック IC 等で用いられるような単結晶珪素基板等の単結晶半導体であってもよい。ま

た、実施例では珪素被膜に関して述べたが、ゲルマニウム被膜であっても、また、シリコンゲルマニウム合金被膜であっても、その他の真性半導体材料あるいは化合物半導体材料であっても、本発明を適用することができる。最初に述べたように、アモルファス被膜の移動度改善方法としてレーザーアニールという方法を用いるとしたが、この表現には例えばフラッシュランプアニールのようにレーザーは使用されない方法も含むのである。すなわち、本発明は強力な光学的エネルギーを利用して半導体材料の結晶性を改善する方法に関するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 レーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの中心値（RAMAN SHIFT、横軸）と電子移動度（縦軸）の関係を示す。被膜中の酸素の濃度は $2 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ である。

【図2】 様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの中心値（RAMAN SHIFT、横軸）と電子移動度（縦軸）の関係を示す。

【図3】 様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの半値幅の単結晶珪素のラマンピークの半値幅に対する比率（FWHM RATIO、横軸）と電子移動度（縦軸）の関係を示す。

【図4】 様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークのアモルファス成分の強度（ 480cm^{-1} のピーク）の単結晶珪素成分の強度（ 521cm^{-1} のピーク）に対する比率（ I_a/I_c 、横軸）と電子移動度（縦軸）の関係を示す。

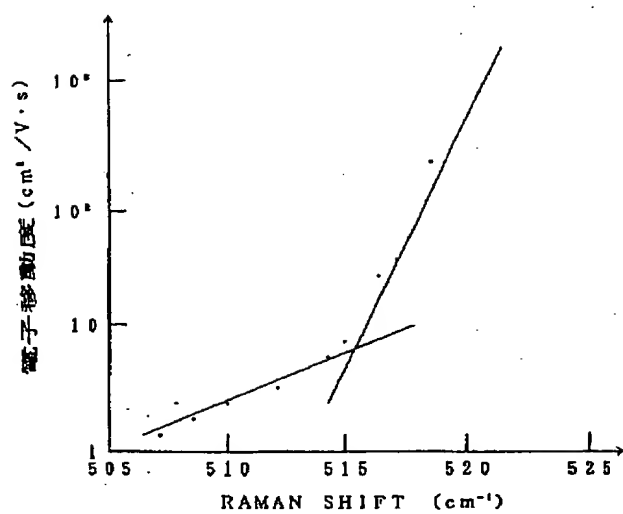
【図5】 ある電界効果型トランジスターのチャンネル形成領域におけるラマン・ピークの FWHM の場所依存性を示す。縦軸：FWHM、横軸：X/L（L：チャンネル長）

【図6】 電界効果型トランジスターの作製方法の例を示す。

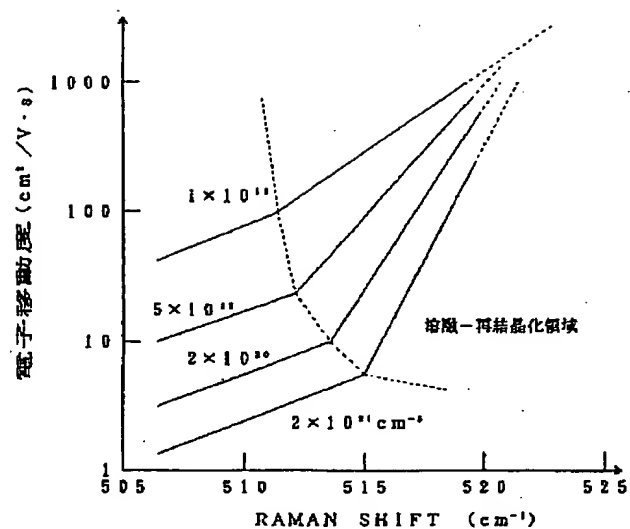
【符号の説明】

- 601・・・基板
- 602・・・半導体被膜
- 603・・・絶縁体被膜
- 604・・・ゲイト電極
- 605・・・フォトレジスト
- 606・・・ソース領域
- 607・・・ドレイン領域
- 608・・・ソース電極
- 609・・・ドレイン電極

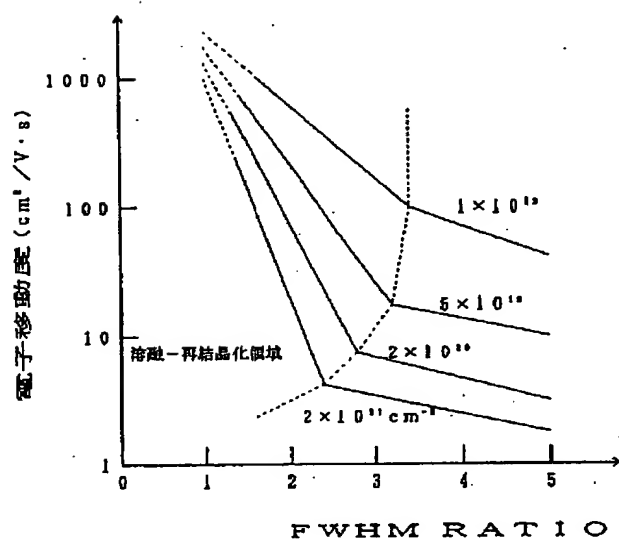
【図1】



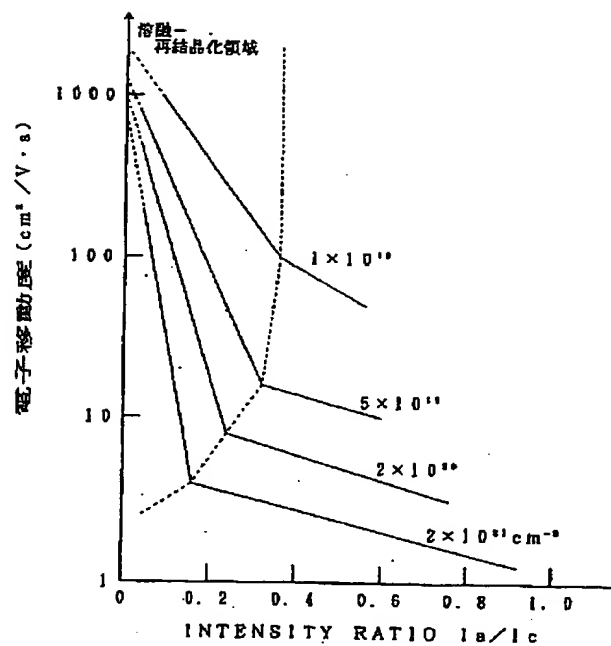
【図2】



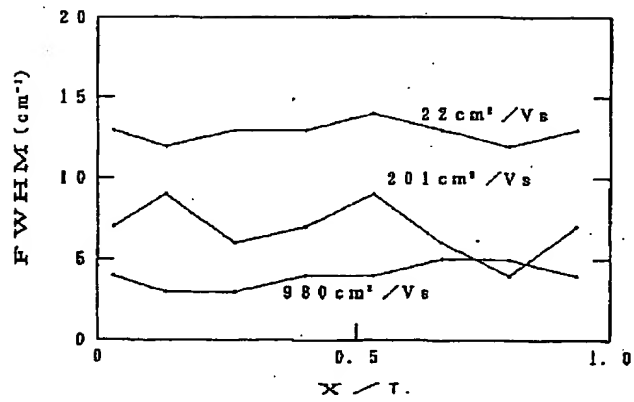
【図3】



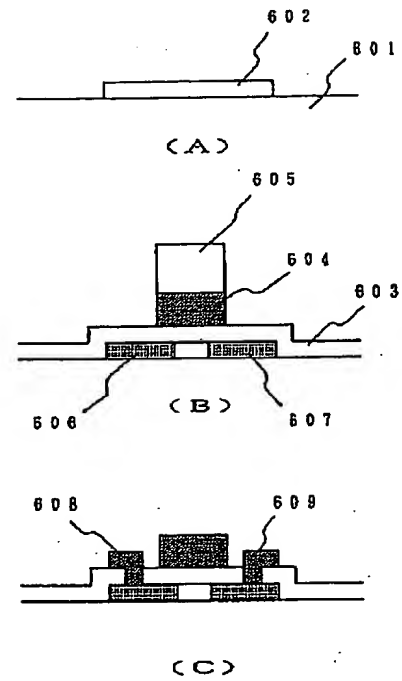
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 竹村 保彦
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内